

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/078840 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/64, 23/84, 23/89, C01B 3/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02922

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-094813	2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)	JP
特願2001-234349	2001 年 8 月 2 日 (02.08.2001)	JP
特願2001-253995	2001 年 8 月 24 日 (24.08.2001)	JP
特願2002-009876	2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002)	JP
特願2002-065076	2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福永 哲也 (FUKUNAGA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 柳野 友樹 (YANAGINO, Tomoki) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 高津 幸三 (TAKATSU, Kozo) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 梅木 孝 (UMEKI, Takashi) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

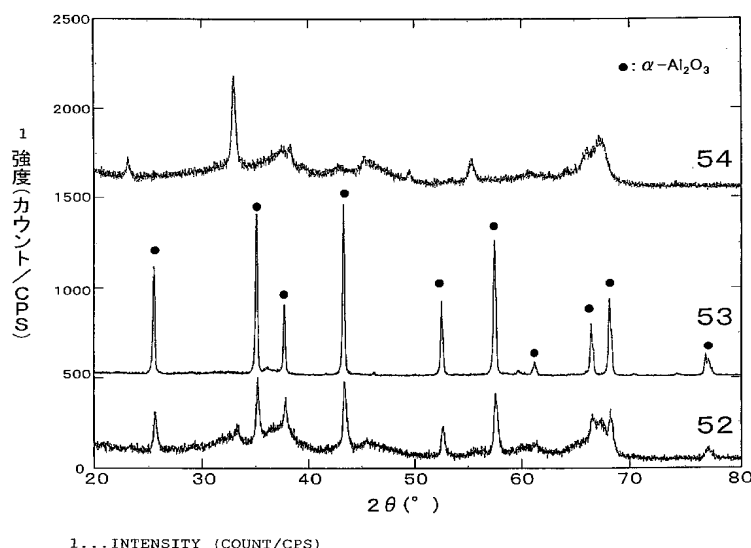
(74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社知的財産センター Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR REFORMING HYDROCARBON AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND PROCESS FOR REFORMING HYDROCARBON USING SAID CATALYST

(54) 発明の名称: 炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の改質方法



(57) Abstract: A catalyst for reforming a hydrocarbon which comprises a carrier containing manganese oxide and, carried thereon, (a) a least one component selected from among a ruthenium compound, a platinum component, a rhodium component, a palladium component, an iridium component and a nickel component; a method for preparing the catalyst; and a process for reforming a hydrocarbon (steam reforming, self thermal reforming, partial oxidation reforming or carbon dioxide reforming) using said catalyst. The catalyst has ruthenium, platinum, rhodium, palladium, iridium or nickel as an active component, and exhibits improved reforming activities.

[続葉有]



WO 02/078840 A1



NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

酸化マンガンを含む担体に (a) ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなる炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の改質方法 (水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質、炭酸ガス改質) である。 ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム又はニッケルを活性成分とした、改質活性が向上した炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法、自己熱改質方法、部分酸化改質方法、炭酸ガス改質方法を提供する。

## 明 細 書

炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の改質方法

### 技術分野

本発明は、炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の改質方法に関し、さらに詳しくは、担体の一部に酸化マンガンを使用した炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質及び炭酸ガス改質方法に関する。

### 背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目を集めている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換させるものであって、エネルギーの利用効率が低いという特長を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体酸化物形、固体高分子形などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらにはナフサや灯油などの石油系炭化水素等が使用されている。

これらの炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素に対して、触媒の存在下に水蒸気改質処理がなされる。ここで石油系炭化水素の水蒸気改質処理の触媒として、従来か

ら担体にルテニウムを活性成分として担持したものが研究されており、比較的高活性でかつ低スチーム／カーボン比の運転条件下でも炭素の析出が抑制されるなどの利点を有し、近年、長寿命の触媒を必要とする燃料電池への適用が期待されている。

ところで、酸化セリウムや酸化ジルコニウムがルテニウム触媒の助触媒的效果があることが見いだされてから、酸化セリウムや酸化ジルコニウムとルテニウムをベースとした触媒の研究がなされ、いくつかの特許が出願されている。例えば、酸化セリウムの場合としては、特公昭59-29633号公報、特開昭60-147242号公報、特開平4-281845号公報、特開平9-10586号公報、特開平9-173842号公報、特開平9-262468号公報、特開平10-24235号公報、特開2000-61307号公報等がある。また、酸化ジルコニウムの場合としては、特開平5-168924号公報、特開平5-208133号公報、特開平5-220397号公報、特開平5-261286号公報、特開平7-88376号公報、特開平8-48502号公報、特開平8-196907号公報、特開平9-29097号公報、特開平9-29098号等がある。また、ルテニウム以外にも白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、ニッケルをベースにした触媒の研究もなされている。しかしながら、炭化水素の水蒸気改質触媒としての活性が未だ十分とは言えず、また炭素の析出量も多いという課題が残されていた。

また、水素を製造するには、水蒸気改質処理の他に、自己熱改質処理、部分酸化改質処理、炭酸ガス改質処理についても研究され、一般に同じ改質触媒で、上記の全ての改質処理ができ

ることはわかっている。さらに、条件を若干変えることにより上記の全ての改質処理について、合成ガスの製造ができることもわかっている。上記の自己熱改質処理、部分酸化改質処理、炭酸ガス改質処理についても、触媒として、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム及びニッケル等が研究されているが、活性的に未だ不十分であった。

本発明は、上記状況下でなされたもので、下記の項目を目的とするものである。

1. ルテニウムを活性成分とし、種々炭化水素の水蒸気改質活性が向上し、かつ炭素析出量も少ない水蒸気改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法を提供する。

2. ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム又はニッケルを活性成分とした、改質活性が向上した炭化水素の改質触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法、自己熱改質方法、部分酸化改質方法、炭酸ガス改質方法を提供する。

#### 発明の開示

本発明者らは鋭意研究の結果、担体の一部又は全部に酸化マンガンを使用することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

1. 酸化マンガンを含む担体に (a) ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなる炭化水素の改質触媒。

2. 更に、(b) コバルト成分及び／又は(c) アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分及び希土類金属成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなる前記1記載の炭化水素の改質触媒。

3. 担体中の酸化マンガンの量が5～95質量%である前記1又は2に記載の炭化水素の改質触媒。

4. 担体が酸化マンガンとアルミナからなるものである前記1～3のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒。

5. アルミナがX線回折で $\alpha$ -アルミナ相の回折ピークが存在するものである前記4記載の炭化水素の改質触媒。

6. ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分及びイリジウム成分から選ばれる少なくとも一種の成分の担持量が、金属換算で、担体100質量部に対して、0.1～8質量部である前記1～5のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒。

7. ニッケル成分の担持量が、金属換算で、担体100質量部に対して、5～70質量部である請求項1～5のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒。

8. 850～1,200℃の温度範囲で焼成したアルミナにマンガン化合物を加えて調製した、酸化マンガンとアルミナからなる担体に(a) ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持することを特徴とする炭化水素の改質触媒の製造方法。

9. 酸化マンガンを担持したアルミナを850～1,200℃の温度範囲で焼成して調製した、酸化マンガンを含むアルミナ

担体に（a）ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持することを特徴とする炭化水素の改質触媒の製造方法。

10．酸化マンガンを含む担体に（a）ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持して炭化水素の改質触媒を製造するにあたり、酸化マンガンを含む担体を、溶解水量比を0.7～1.3の範囲に調整した水にマンガ化合物を溶解させた水溶液を担体に含浸させた後、焼成して調製することを特徴とする炭化水素の改質触媒の製造方法。

11．担体が酸化マンガ人とアルミナからなるものである前記10記載の改質触媒の製造方法。

12．前記1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法。

13．前記1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の自己熱改質方法。

14．前記1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の部分酸化改質方法。

15．前記1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の炭酸ガス改質方法。

16．酸化マンガンを含む担体に（a）ルテニウム成分を担持してなる炭化水素の水蒸気改質触媒。

17．更に、（b）コバルト成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分、及び／又は（c）アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分及び希土類金属成分から選ばれる少なく

とも一種の成分を担持してなる前記 1 6 記載の炭化水素の水蒸気改質触媒。

1 8 . 担体が酸化マンガンとアルミナからなるものである前記 1 6 又は 1 7 に記載の炭化水素の水蒸気改質触媒。

1 9 . ルテニウム成分の担持量が、金属ルテニウム換算で、担体 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 8 質量部である前記 1 6 ~ 1 8 のいずれかに記載の炭化水素の水蒸気改質触媒。

2 0 . 前記 1 6 ~ 1 9 のいずれかに記載の炭化水素の水蒸気改質触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は触媒 5 2 、 5 3 および 5 4 の X 線回折図形である。なお、触媒 5 3 はオリジナル強度の 3 分の 1 で表記してある。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の炭化水素の改質触媒は、酸化マンガンを含む担体に ( a ) ルテニウム、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなり、必要により、更に、 ( b ) コバルト成分及び／又は ( c ) アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分及び希土類金属成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなるものである。

まず、上記触媒の製造方法について説明する。

担体の酸化マンガンとして、 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $MnO_3$ 、 $Mn_2O_7$  等の各酸化数の酸化マンガンを使用できるが、入手可能な点と安定な点で 4 価の二酸化マンガン ( $MnO_2$ ) が好ましい。この  $MnO_2$  として、市販



の二酸化マンガンを使用できるが、酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸マンガン  $[\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、塩化マンガン  $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  等を焼成して得られるものも使用できる。その酸化マンガン 100%のものも担体として使用できるが、触媒の強度の点からアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、チタニア等の担体を併用するのが好ましい。

ここで、担体中の酸化マンガンの量は 5～95 質量%が好ましい。5 質量%未満であると、酸化マンガンの効果がでない場合があり、95 質量%を超えると、担体表面積の低下や触媒強度の低下を引き起こす場合があり好ましくない。

併用する担体のなかでアルミナが特に好ましい。そのアルミナとしては、市販の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\chi$  のいずれの結晶形態のものも使用できるが、触媒の活性の点で  $\alpha$ -アルミナあるいは  $\alpha$ -アルミナ相を含むアルミナが好ましい。 $\alpha$ -アルミナ以外のアルミナを原料として使用する場合は、後述するように、触媒を調製する段階で  $\alpha$ -アルミナに変化させ、 $\alpha$ -アルミナ相を含むアルミナにすればよい。

また、ベーマイト、バイアライト、ギブサイト等のアルミナ水和物を焼成したものも使用できる。この他に、硝酸アルミニウムに pH 8～10 のアルカリ緩衝液を加えて水酸化物の沈殿を生成させ、これを焼成したものを使用してよいし、塩化アルミニウムを焼成してもよい。また、アルミニウムイソプロポキシド等のアルコキシドを 2-プロパノール等のアルコールに溶解させ、加水分解用の触媒として塩酸等の無機酸を添加してアルミナゲルを調製し、これを乾燥、焼成するゾル・ゲル法に

よって調製したものを使用することもできる。

酸化マンガンをアルミナと併用する場合には、アルミナと酸化マンガンを混合して使用してもよいが、アルミナに酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸マンガン  $[\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、塩化マンガン  $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  等のマンガン化合物の水溶液を含浸させ後、焼成することにより調製することもできる。

なお、上記マンガン化合物の水溶液をアルミナに含浸させて担持する際には、マンガン化合物を溶解させる水の量を、溶解水量比が 0.7～1.3 の範囲になるように調整することが好ましい。

上記の溶解水量比は、下記の式 (1) で求められる。

$$\text{溶解水量比} = \text{使用した水量 (ml)} / \text{溶解水量 (ml)} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、使用した水量は、マンガン化合物の結晶水からの水も含む値である。また、溶解水量はアルミナ担体の吸水量をいい、下記の式 (2) で求められる。溶解水量 (ml) = 担体の細孔容積 (ml/g) × 担体量 (g) …… (2)

ここで、アルミナ担体の細孔容積は水銀圧入法より求めたものである。なお、本発明で使用したアルミナ担体の細孔容積は、KHO-24 ; 0.42 ml/g、NA-3 ; 1.25 ml/g であった。

なお、マンガン化合物を数回に分けて含浸させるときには、その都度、溶解水量比の範囲は 0.7～1.3 であることが好ましい。

以上、担体としてアルミナについて述べたが、アルミナ以外の担体、例えば、シリカ、シリカーアルミナ、チタニアの場合についても、同様なことがいえる。さらに、前記のアルミナ又はマンガ化合物を担持したアルミナは、850～1,200℃の温度範囲で焼成するのが触媒活性の点で好ましい。焼成雰囲気は酸素、空気その他、マンガ化合物の種類によっては、窒素、アルゴン等の不活性のガスでもよい。好ましくは、900～1,000℃の範囲である。すなわち、担体の原料であるアルミナかマンガ化合物担持後のアルミナのどちらかを850～1,200℃の高温で処理すればよいわけで、両者とも高温で処理してもよいが、経済的には、マンガ化合物担持後のアルミナを高温処理した方がよい。850℃未満であると、触媒活性向上の効果がなく、1,200℃を超えると、担体がシンタリングし過ぎ、表面積が小さくなって、触媒活性が低下する場合がある。

なお、原料のアルミナとして、 $\alpha$ -アルミナを使用しない場合には、上記の高温処理によって、一部又は全部 $\alpha$ -アルミナに変化する。それは、下記の条件で触媒の粉末X線回折測定を行い、 $\alpha$ -アルミナ相の回折ピークの存在により確認することができる。

サンプル作成：触媒をメノウ乳鉢で粉碎し、ガラス製のホルダーに乗せる

装置：株式会社リガク製RAD-Bシステム

条件： $2\theta = 4 \sim 84 \text{ deg}$

管電流、電圧：40 kV、40 mA (Cu K $\alpha$ 線)

ステップスキャン方式



$4) _2 (RuCl_5 (H_2O))$ 、 $K_2 (RuCl_5 (NO))$ 、 $RuBr_3 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2 RuO_4$ 、 $Ru(NO)(NO_3)_3$ 、 $(Ru_3O(OAc)_6 (H_2O)_3) OAc \cdot nH_2O$ 、 $K_4 (Ru(CN)_6) \cdot nH_2O$ 、 $K_2 (Ru(NO_2)_4 (OH)(NO))$ 、 $(Ru(NH_3)_6) Cl_3$ 、 $(Ru(NH_3)_6) Br_3$ 、 $(Ru(NH_3)_6) Cl_2$ 、 $(Ru(NH_3)_6) Br_2$ 、 $(Ru_3O_2 (NH_3)_{14}) Cl_6 \cdot H_2O$ 、 $(Ru(NO)(NH_3)_5) Cl_3$ 、 $(Ru(OH)(NO)(NH_3)_4)(NO_3)_2$ 、 $RuCl_2 (PPh_3)_3$ 、 $RuCl_2 (PPh_3)_4$ 、 $(RuClH(PPh_3)_3) \cdot C_7H_8$ 、 $RuH_2 (PPh_3)_4$ 、 $RuClH(CO)(PPh_3)_3$ 、 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 、 $(RuCl_2(cod))_n$ 、 $Ru(CO)_{12}$ 、 $Ru(acac)_3$ 、 $(Ru(HCOO)(CO)_2)_n$ 、 $Ru_2I_4(p-cymene)_2$  などのルテニウム塩を挙げることができる。これらの化合物を一種単独でも、二種以上を併用してもよい。好ましくは、取扱い上の点で  $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、 $Ru(NO_3)_3$ 、 $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 3H_2O$  が用いられる。

(a) 成分源の白金化合物として、 $PtCl_4$ 、 $H_2PtCl_6$ 、 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 、 $(NH_4)_2PtCl_2$ 、 $H_2PtBr_6$ 、 $NH_4[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ 、 $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 、 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  などを挙げることができる。

(a) 成分源のロジウム化合物として、 $Na_3RhCl_6$ 、 $(NH_4)_2RhCl_6$ 、 $Rh(NH_3)_5Cl_3$ 、 $RhCl$

3. などを挙げる事ができる。

(a) 成分源のパラジウム化合物として、 $(\text{NH}_4)_2 \text{PdCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2 \text{PdCl}_4$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ などを挙げる事ができる。

(a) 成分源のイリジウム化合物として、 $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{H}_2 \text{IrCl}_6$ などを挙げる事ができる。

(a) 成分源のニッケル化合物として、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ などを挙げる事ができる。以上の(a)成分の中でも、触媒活性の点でルテニウム成分が好ましい。

(b) 成分源のコバルト化合物として、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CoF}_3$ などを挙げる事ができる。

(c) 成分のうち、アルカリ金属成分として、カリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム、リチウムが好適に用いられる。

アルカリ金属成分源の化合物としては、例えば、 $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KBrO}_3$ 、 $\text{KCN}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{KHF}_2$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{KHSO}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KIO}_3$ 、 $\text{KIO}_4$ 、 $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$ 、 $\text{KN}_3$ 、 $\text{KNO}_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等のK塩； $\text{CsCl}$ 、 $\text{CsClO}_3$ 、 $\text{CsClO}_4$ 、 $\text{CsHCO}_3$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{S}$

$\text{O}_4$ 、 $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsF}$ 等の $\text{Cs}$ 塩； $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ 、 $\text{RbBr}$ 、 $\text{RbBrO}_3$ 、 $\text{RbCl}$ 、 $\text{RbClO}_3$ 、 $\text{PbClO}_4$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 等の $\text{Rb}$ 塩； $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{NaB}_{10}\text{O}_{16}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaBrO}_3$ 、 $\text{NaCN}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaHPO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaIO}_3$ 、 $\text{NaIO}_4$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等の $\text{Na}$ 塩； $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiBrO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiClO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiN}_3$ 、 $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 等の $\text{Li}$ 塩を挙げる事ができる。

(c) 成分のうちアルカリ土類金属成分として、バリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムが好適に用いられる。

アルカリ土類金属成分源の化合物として、 $\text{BaBr}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{BaI}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaS}$ 、 $\text{BaS}_2\text{O}_6$ 、 $\text{BaS}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)$

$2$  等の Ba 塩 ;  $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  等の Ca 塩 ;  $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MgSO}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{MgS}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  等の Mg 塩 ;  $\text{SrBr}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrI}_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SrS}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrS}_2\text{O}_6$ 、 $\text{SrS}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$  等の Sr 塩を挙げることができる。

(c) 成分のうち、希土類金属成分として、イットリウム、ランタン、セリウムが好適に用いられる。

希土類金属成分源の化合物として、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CeCl}_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  等を挙げることができる。

上記 (a) 成分のうち、ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分及びイリジウム成分から選ばれた少なくとも一種の成分の担持量は、金属換算で、担体 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 8 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 5 質量部である。また、(a) 成分のうち、ニッケル成分の担持量は、金属換算で、担体 100 質量部に対して、好まし



くは5～70質量部、より好ましくは10～50質量部である。

(b) 成分の担持量は、金属換算で、担体100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～10質量部である。

(c) 成分の担持量は、金属換算で、担体100質量部に対して、好ましくは1～20質量部、より好ましくは2～10質量部である。

上記の担持操作を行った後、乾燥させる。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥が行われる。

改質触媒の調製においては、通常、乾燥を行った後焼成を行うが、その場合、触媒活性成分である(a)成分が高温焼成によりその飛散や酸化、更には凝集を引き起こし、触媒活性を低下させる要因になることがあるため、(a)成分が担持された後は焼成を行わない方が好ましい。

焼成を行わない場合は、担持した各成分塩の分解工程を新たに組み合わせることが好ましい。これは、塩化物や硝酸化物等として担持された成分が、反応装置内で分解し、流出するのを防ぐためである。その分解工程としては、無酸素雰囲気下(窒素、水素等)で加熱する方法、もしくはアルカリ水溶液と反応させ、担持成分を水酸化物に変える方法等がある。中でも、アルカリ水溶液を用いる方法がより簡便である。その場合、アルカリ水溶液としては、アルカリ性を示すものであれば特に制限はなく、例えば、アンモニア水溶液、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水溶液が挙げられる。特に、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましく用いられる。

このアルカリ水溶液での分解工程では、高濃度のアルカリ水溶液を使用することが好ましい。

焼成を行う場合には、空气中または不活性ガス（窒素、アルガン等）中で400～800℃、好ましくは450～800℃で、2～6時間、好ましくは2～4時間焼成する。

このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。

上記調製された触媒は還元を行わずに使用することもできるが、触媒活性の面では還元処理を行う方が好ましい。この還元処理には、水素を含む気流中で処理する気相還元法と、還元剤で処理する湿式還元法が用いられる。前者の気相還元処理は、通常、水素を含む気流下、500～800℃、好ましくは600～700℃の温度で、1～24時間、好ましくは3～12時間行うものである。

後者の湿式還元法としては、液体アンモニア／アルコール／Na，液体アンモニア／アルコール／Liを用いるBirch還元、メチルアミン／Li等を用いるBenkeser還元、Zn／HCl，Al／NaOH／H<sub>2</sub>O，NaH，LiAlH<sub>4</sub>

及びその置換体、ヒドロシラン類、水素化ホウ素ナトリウム及びその置換体、ジボラン、蟻酸、ホルマリン、ヒドラジン等の還元剤で処理する方法がある。この場合、通常、室温～100℃で、10分～24時間、好ましくは、30分～10時間行うものである。

まず、本発明の改質触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質反応

について説明する。

この反応に用いられる原料炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数が1～16程度の直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式飽和炭化水素、単環及び多環芳香族炭化水素、都市ガス、LPG、ナフサ、灯油等の各種の炭化水素を挙げることができる。

また一般に、これらの原料炭化水素中に硫黄分が存在する場合には、脱硫工程を通して、通常、硫黄分が0.1ppm以下になるまで脱硫を行うことが好ましい。原料炭化水素中の硫黄分が0.1ppm程度より多くなると、水蒸気改質触媒が失活する原因になることがある。脱硫方法は特に限定されないが、水添脱硫、吸着脱硫などを適宜採用することができる。なお、水蒸気改質反応に使用する場合の水蒸気としては特に制限はない。

反応条件としては、通常、スチーム／カーボン（モル比）が1.5～10、好ましくは1.5～5、より好ましくは2～4となるように炭化水素量と水蒸気量を決定すればよい。このようにスチーム／カーボン（モル比）を調整することにより、水素含有量の多い生成ガスを効率よく得ることができる。

反応温度は、通常、200～900℃、好ましくは250～900℃、さらに好ましくは300～800℃である。反応圧力は、通常0～3MPa・G、好ましくは0～1MPa・Gである。

灯油あるいはそれ以上の沸点を有する炭化水素を原料とする場合、水蒸気改質触媒層の入口温度を630℃以下、好ましく

は 6 0 0 ℃以下に保って水蒸気改質を行うのがよい。入口温度が 6 3 0 ℃を超えると、炭化水素の熱分解が促進され、生成したラジカルを経由して触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、6 5 0 ～ 8 0 0 ℃の範囲が好ましい。6 5 0 ℃未満では水素の生成量が充分でないおそれがあり、8 0 0 ℃を超えると、反応装置は耐熱材料を必要とする場合があり、経済的に好ましくない。

なお、水素製造の場合と合成ガス製造とでは反応条件が若干異なる。水素製造の場合は、水蒸気は多めに入れ、反応温度は低めで、反応圧力は低めである。逆に、合成ガス製造の場合は、水蒸気は少なめ、反応温度は高め、反応圧力は高めになる。

次に、本発明の改質触媒を用いた炭化水素の自己熱改質反応、部分酸化改質反応、炭酸ガス改質反応について説明する。

自己熱改質反応は炭化水素の酸化反応と炭化水素と水蒸気の反応が同一リアクター内又は連続したリアクター内で起こり、水素製造と合成ガス製造では反応条件は若干異なるが、通常、反応温度は 2 0 0 ～ 1, 3 0 0 ℃、好ましくは 4 0 0 ～ 1, 2 0 0 ℃、より好ましくは 5 0 0 ～ 9 0 0 ℃である。スチーム／カーボン（モル比）は、通常、0. 1 ～ 1 0、好ましくは 0. 4 ～ 4 である。酸素／カーボン（モル比）は、通常、0. 1 ～ 1、好ましくは 0. 2 ～ 0. 8 である。反応圧力は、通常、0 ～ 1 0 M P a ・ G、好ましくは 0 ～ 5 M P a ・ G、より好ましくは 0 ～ 3 M P a ・ G である。炭化水素としては、水蒸気改質反応と同様なものが使用される。

部分酸化改質反応は炭化水素の部分酸化反応が起こり、水素

製造と合成ガス製造では反応条件は若干異なるが、通常、反応温度は350～1,200℃、好ましくは450～900℃である。酸素／カーボン（モル比）は、通常、0.4～0.8、好ましくは0.45～0.65である。反応圧力は、通常、0～30MPa・G、好ましくは0～5MPa・G、より好ましくは0～3MPa・Gである。炭化水素としては、水蒸気改質反応と同様なものが使用される。

炭酸ガス改質反応は炭化水素と炭酸ガスの反応が起こり、水素製造と合成ガス製造では反応条件は若干異なるが、通常、反応温度は200～1,300℃、好ましくは400～1,200℃、より好ましくは500～900℃である。炭酸ガス／カーボン（モル比）は、通常、0.1～5、好ましくは、0.1～3である。水蒸気を入れる場合には、スチーム／カーボン（モル比）は、通常、0.1～10、好ましくは0.4～4である。酸素を入れる場合には、酸素／カーボン（モル比）は、通常、0.1～1、好ましくは0.2～0.8である。反応圧力は、通常、0～10MPa・G、好ましくは0～5MPa・G、より好ましくは0～3MPa・Gである。炭化水素としては、通常はメタンが用いられるが、水蒸気改質反応と同様なものが使用される。

以上の改質反応の反応方式としては、連続流通式、回分式のいずれの方式であってもよいが、連続流通式が好ましい。連続流通式を採用する場合、炭化水素の液空間速度（LHSV）は、通常、0.1～10hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.25～5hr<sup>-1</sup>である。また、炭化水素としてメタンなどのガスを用いる場合は、ガス空間速度（GHSV）は、通常、200～100,000

$\text{h r}^{-1}$ である。

反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式いずれも採用できるが、固定床式が好ましい。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば管型反応器等を用いることができる。

上記のような条件で本発明の改質触媒を用いて、炭化水素の水蒸気改質反応、自己熱改質反応、部分酸化反応、炭酸ガス改質反応を行なわせることにより水素を含む混合物を得ることができ、燃料電池の水素製造プロセスに好適に使用される。また、メタノール合成、オキシソ合成、ジメチルエーテル合成、フィッシャー・トロプッシュ合成用の合成ガスも効率よく得ることができる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら制限されるものではない。

#### 〔触媒調製例〕

##### 〔触媒 1〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて  $120^\circ\text{C}$  で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて  $800^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量% 含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39.16 質量%) 0.85 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸さ

せ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 2〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化ルテニウム  $(\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39.16 質量%) 0.86 g と硝酸コバルト  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 1.69 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 3〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕9.49 gを10ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製）30 gに含浸させた。この場合の溶解水量比は1.0であった。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガンを含む10質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体33 gに、塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16質量%）0.87 gと硝酸マグネシウム〔 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕4.41 gを12ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃で3時間乾燥させた。

続いて、5規定の水酸化ナトリウム溶液1リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

## 〔触媒 4〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕9.49 gを10ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製）30 gに含浸させた。この場合の溶解水量比は1.0であった。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガンを含む10質



量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39.16 質量%) 0.88 g、硝酸コバルト [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 1.72 g、硝酸マグネシウム [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 4.46 g を 11 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 5〕

硝酸セリウム [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 8.58 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、乾燥機にて 120 °C で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800 °C で 3 時間焼成し、酸化セリウムを 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39.16 質量%) 0.85 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上

記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒6〕

硝酸ジルコニル  $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ 、和光純薬工業社製] 7.17 g を10ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化ジルコニウムを10質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体33 g に、塩化ルテニウム ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16質量%) 0.85 g を13ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃で3時間乾燥させた。

続いて、5規定の水酸化ナトリウム溶液1リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒7〕

塩化ルテニウム ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16質量%) 0.76 g を12ミリリットルの純水に溶解させ、アルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、ロータリーエバポレー

ターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 8〕

触媒 1 の調製において、塩化ルテニウムを 0.425 g にしたこと以外は同様にして触媒を調製した。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 9〕

触媒 1 の調製において、塩化ルテニウムを 2.55 g にしたこと以外は同様にして触媒を調製した。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 10〕

触媒 1 の調製において、塩化ルテニウムを 6.8 g にしたこと以外は同様にして触媒を調製した。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 11〕

触媒 1 の調製において、塩化ルテニウムを 8.5 g にしたこと以外は同様にして触媒を調製した。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 12〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KH O-24、住友化学工業社製) 30

g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 6.7 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。この含浸、乾燥の操作を繰り返し、合計 13.4 g の塩化ニッケルを担持した。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 13〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、硝酸パラジウム [ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、和光純薬工業社製] 2.2 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 1 4〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120 °C で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800 °C で 3 時間焼成し、酸化マンガン を 10 質量% 含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化ロジウム ( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 2.6 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 1 5〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30

g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化イリジウム酸塩酸溶液 ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ 、小島化学薬品社製；Ir 含有量 100 g/リットル) 10 ミリリットルと純水 3 ミリリットルを合わせた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 16〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合の溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体 33 g に、塩化白金酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 2.7 g を 13 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 17〕

塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 6.1 g を 12 ミリリットルの純水に溶解させ、アルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 18〕

硝酸パラジウム [ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、和光純薬工業社製] 2.0 g を 12 ミリリットルの純水に溶解させ、アルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 19〕

塩化ロジウム ( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 2.4 g を 12 ミリリットルの純水に溶解させ、アルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 20〕

塩化イリジウム酸塩酸溶液 ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ 、小島化学薬品社製；Ir 含有量 100 g / リットル) 10 ミリリットルと純水 3 ミリリットルを合わせた水溶液を、アルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80 °C で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 21〕

塩化白金酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 2.4 g を 12 ミリリットルの純水に溶解させ、アルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。そ



の後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 22〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 4.75 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0.9 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成した。この触媒担体に再度、酢酸マンガン 4.75 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させた溶液を含浸後（この場合、溶解水量比は 1.0 であった）、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記担体のうちの 30 g に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39.16 質量%) 2.43 g を 9.6 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の

分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒23〕

酢酸マンガン〔 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、和光純薬工業社製〕5.34gを9.5ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $KHO-24$ 、住友化学工業社製）30gに含浸させた。この場合溶解水量比は0.9であった。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成した後、この酢酸マンガン含浸、乾燥、焼成を合わせて4回繰り返し、酸化マンガンを20質量%含有するアルミナ担体を調製した。なお、2回目から4回目のマンガン化合物含浸時の溶解水量比は1.0～1.1の範囲であった。

次いで、上記担体うちの30gに、塩化ルテニウム（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16質量%）2.43gを9.6ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃で3時間乾燥させた。

続いて、5規定の水酸化ナトリウム溶液1リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒24〕

酢酸マンガン〔 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、和光純

薬工業社製〕 6. 10 g を 9. 5 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（KHO-24、住友化学工業社製）30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0. 9 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成した後、この酢酸マンガン含浸、乾燥、焼成を合わせて 6 回繰り返し、酸化マンガンを 30 質量%含有するアルミナ担体を調製した。なお、2 回目から 6 回目のマンガン化合物含浸時の溶解水量比は 1. 0 ～ 1. 2 の範囲であった。

次いで、上記担体のうちの 30 g に、塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39. 16 質量%）2. 43 g を 6. 5 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 25〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕 6. 10 g を 9. 5 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（KHO-24、住友化学工業社製）30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0. 9 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成した後、この酢酸マンガ

ン含浸、乾燥、焼成を合わせて14回繰り返し、酸化マンガン  
を50質量%含有するアルミナ担体を調製した。なお、2回目  
から14回目のマンガン化合物含浸時の溶解水量比は1.0～  
1.3の範囲であった。

次いで、上記担体のうちの30gに、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16質  
量%) 2.43gを4.5ミリリットルの純水に溶解させた水  
溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて  
80℃で3時間乾燥させた。

続いて、5規定の水酸化ナトリウム溶液1リットル中に、上  
記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の  
分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロー  
タリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。  
この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒26〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純  
薬工業社製] 5.45gを6.6ミリリットルの純水に溶解さ  
せ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製)  
30gに含浸させた。この場合、溶解水量比は0.6であった。  
その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、  
マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガン  
を6質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3$   
 $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16質量%)  
2.36gを9.45ミリリットルの純水に溶解させた水溶液  
を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃

で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 27〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 5.45 g を 15.4 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.4 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 26 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 28〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 5.45 g を 7.7 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0.7 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 26 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 29〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕5.45 gを8.8ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製）30 gに含浸させた。この場合、溶解水量比は0.8であった。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガンを含む6質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒26の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

## 〔触媒 30〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕5.45 gを9.9ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製）30 gに含浸させた。この場合、溶解水量比は0.9であった。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガンを含む6質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒26の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

## 〔触媒 31〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕5.45 gを11ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製）30 gに含浸させた。この場合、溶解水量比は1.0であった。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マ

マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 26 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 32〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 5.45 g を 12.1 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.1 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 26 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 33〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 5.45 g を 13.2 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (KHO-24、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.2 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 26 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 34〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純

薬工業社製〕 5 . 4 5 g を 1 4 . 3 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（K H O - 2 4、住友化学工業社製） 3 0 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1 . 3 であった。その後、乾燥機にて 1 2 0 °C で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 8 0 0 °C で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量% 含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 2 6 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 3 5〕

酢酸マンガン〔M n ( C H <sub>3</sub> C O O ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O、和光純薬工業社製〕 5 . 4 5 g を 2 1 . 5 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（N A - 3、日揮ユニバーサル社製） 3 0 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0 . 6 であった。その後、乾燥機にて 1 2 0 °C で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 8 0 0 °C で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量% 含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム（R u C l <sub>3</sub> · n H <sub>2</sub> O、田中貴金属社製；R u 含有量 3 9 . 1 6 質量%） 3 . 1 8 g を 2 7 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 8 0 °C で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、ヒドラジン 7 . 5 質量% 含有水 4 0 0 ミリリットルを 3 0 分かけて滴下し、さらに室温で 4 時間攪拌した。引き続き、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリー



エバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 36〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 5.45 g を 50.3 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (NA-3、日揮ユニバーサル社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.4 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 37〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 5.45 g を 25.1 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (NA-3、日揮ユニバーサル社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0.7 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 38〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 5.45 g を 28.7 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (NA-3、日揮ユニバーサル社製)

30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0.8 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 39〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 5.45 g を 32.3 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (NA-3、日揮ユニバーサル社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 0.9 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 40〕

酢酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 5.45 g を 35.9 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 (NA-3、日揮ユニバーサル社製) 30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.0 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 4 1〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕 5.45 g を 39.4 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（NA-3、日揮ユニバーサル社製）30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.1 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 4 2〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕 5.45 g を 43.1 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（NA-3、日揮ユニバーサル社製）30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.2 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含む 6 質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒 35 の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 4 3〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕 5.45 g を 46.6 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（NA-3、日揮ユニバーサル社製）30 g に含浸させた。この場合、溶解水量比は 1.3 であった。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、

マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガンを含む6質量%含有するアルミナ担体を調製した。その後は、触媒35の製造と同様な操作を行い触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒44〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕5.45gを10ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（KHO-24、住友化学工業社製、を850℃で5時間空气中で焼成したもの）30gに含浸させた。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて800℃で3時間焼成し、酸化マンガンを含む6質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製、Ru含有量39.16質量%）2.55gを13ミリリットルの水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃で3時間乾燥させた。

続いて、5規定の水酸化ナトリウム溶液1リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃で3時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第1表に示す。

〔触媒45〕

触媒44の調製において、アルミナの焼成条件を850℃から900℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第1表に示す。

## 〔触媒 46〕

触媒 44 の調製において、アルミナの焼成条件を 850℃ から 1,000℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 47〕

触媒 44 の調製において、アルミナの焼成条件を 850℃ から 1,100℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 48〕

触媒 44 の調製において、アルミナの焼成条件を 850℃ から 700℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 49〕

触媒 44 の調製において、アルミナの焼成条件を 850℃ から 1,250℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第 1 表に示す。

## 〔触媒 50〕

酢酸マンガン [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 5.45 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 1,000℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを含 6 質量% 含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製、Ru 含有量 39.16 質量%) 2.55 g を 13 ミリリットルの水に溶解させた水溶液を含浸

させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 5 1〕

硝酸マンガン  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 11.00 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体 ( $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製) 30 g に含浸させた。その後、乾燥機にて 120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて 850℃で 3 時間焼成し、酸化マンガンを 10 質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製、Ru 含有量 39.16 質量%) 2.55 g を 13 ミリリットルの水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 5 2〕

触媒 5 1 の調製において、マンガン化合物を担持したアルミ

ナの焼成条件を850℃から900℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第1表に示す。また、この触媒の粉末X線回折測定によるX線回折図形（ $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ ）を図1に示すが、 $\alpha$ -アルミナ相の回折ピークが存在する。なお、その測定条件は前記に示した通りである。

〔触媒53〕

触媒51の調製において、マンガン化合物を担持したアルミナの焼成条件を850℃から1,000℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第1表に示す。また、この触媒の粉末X線回折測定によるX線回折図形（ $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ ）を図1に示す。 $\alpha$ -アルミナ相の回折ピークが存在する。なお、その測定条件は前記に示した通りである。

〔触媒54〕

触媒51の調製において、マンガン化合物を担持したアルミナの焼成条件を850℃から700℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第1表に示す。また、この触媒の粉末X線回折測定によるX線回折図形（ $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ ）を図1に示すが、 $\alpha$ -アルミナ相の回折ピークは存在しない。なお、その測定条件は前記に示した通りである。

〔触媒55〕

酢酸マンガン〔 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕5.45gを10ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（Cataloid-AP、触媒化成工業社製、を500℃で5時間空気中で焼成したもの）30gに含浸させた。その後、乾燥機にて120℃で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて1,000℃で3時間焼成し、酸化

マンガンを6質量%含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製、Ru含有量39.16質量%) 2.55gを13ミリリットルの水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃で3時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。この触媒の組成を第 1 表に示す。

[ 触媒 5 6 ]

触媒 55 の調製において、マンガン化合物を担持したアルミナの焼成条件を 1, 000℃から 700℃にしたこと以外は同様の操作を行った。この触媒の組成を第 1 表に示す。

[ 触媒 5 7 ]

酢酸マンガンを  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕 9.49 g を 10 ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（ $\text{KHO}-24$ 、住友化学工業社製） 30 g に含浸させた。その後、乾燥機にて  $120^\circ\text{C}$  で一晩乾燥させ、さらにその後、マッフル炉にて  $900^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成し、酸化マンガンを 10 質量% 含有するアルミナ担体を調製した。

次いで、上記で得られた担体に、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製、Ru含有量39.16質量%) 0.87gと硝酸コバルト [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 1.72g、硝酸マグネシウム [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 0.87gを添加し、攪拌しながら、



）<sub>2</sub> 4. 46 g を 11 ミリリットルの水に溶解させた水溶液を  
含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃  
で 3 時間乾燥させた。

続いて、5 規定の水酸化ナトリウム溶液 1 リットル中に、上  
記の触媒を浸し、ゆっくり 1 時間攪拌し、含浸させた化合物の  
分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロー  
タリーエバポレーターで 80℃で 3 時間乾燥させ触媒を得た。  
この触媒の組成を第 1 表に示す。

〔触媒 58〕

触媒 57 の調製において、マンガン化合物を担持したアルミ  
ナの焼成条件を 900℃から 700℃にしたこと以外は同様の  
操作を行った。この触媒の組成を第 1 表に示す。

なお、第 1 表において、活性金属の量は金属換算で、担体 1  
00 質量部に対する質量部を示す。

第1表-1

		触媒1	触媒2	触媒3	触媒4	触媒5	触媒6	触媒7
触 媒 組 成	Ru (質量部)	1	1	1	1	1	1	1
	Co (質量部)	—	1	—	1	—	—	—
	Mg (質量部)	—	—	2	2	—	—	—
	CeO <sub>2</sub> (質量%)	—	—	—	—	10	—	—
	ZrO <sub>2</sub> (質量%)	—	—	—	—	—	10	—
	MnO <sub>2</sub> (質量%)	10	10	10	10	—	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (質量%)	90	90	90	90	90	90	100

第1表-2

		触媒8	触媒9	触媒10	触媒11	触媒12	触媒13	触媒14
触媒組成	Ru (質量部)	0.5	3	8	10	—	—	—
	Ni (質量部)	—	—	—	—	10	—	—
	Pd (質量部)	—	—	—	—	—	3	—
	Rh (質量部)	—	—	—	—	—	—	3
	Ir (質量部)	—	—	—	—	—	—	—
	Pt (質量部)	—	—	—	—	—	—	—
	MnO <sub>2</sub> (質量%)	10	10	10	10	10	10	10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (質量%)	90	90	90	90	90	90	90

第1表-3

		触媒15	触媒16	触媒17	触媒18	触媒19	触媒20	触媒21
触媒組成	Ru (質量部)	—	—	—	—	—	—	—
	Ni (質量部)	—	—	10	—	—	—	—
	Pd (質量部)	—	—	—	3	—	—	—
	Rh (質量部)	—	—	—	—	3	—	—
	Ir (質量部)	3	—	—	—	—	3	—
	Pt (質量部)	—	3	—	—	—	—	3
	MnO <sub>2</sub> (質量%)	10	10	—	—	—	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (質量%)	90	90	100	100	100	100	100

第1表-4

		触媒22	触媒23	触媒24	触媒25	触媒26~34	触媒35~43
触媒組成	Ru (質量部)	3	3	3	3	3	4
	Ni (質量部)	—	—	—	—	—	—
	Pd (質量部)	—	—	—	—	—	—
	Rh (質量部)	—	—	—	—	—	—
	Ir (質量部)	—	—	—	—	—	—
	Pt (質量部)	—	—	—	—	—	—
	MnO <sub>2</sub> (質量%)	10	20	30	50	6	6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (質量%)	90	80	70	50	94	94

第1表-5

		触媒44~50	触媒51~54	触媒55~56	触媒57~58
触媒組成	Ru (質量部)	3	3	3	1
	Co (質量部)	—	—	—	1
	Mg (質量部)	—	—	—	2
	MnO <sub>2</sub> (質量%)	6	10	6	10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (質量%)	94	90	94	90

## 〔実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 3〕 水蒸気改質

0.5 ～ 1 mm 径に粉碎した各触媒（触媒 1 ～ 7） 1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で 1 時間水素還元処理を行った後、硫黄分 0.1 ppm 以下まで脱硫した市販の JIS 1 号灯油を原料炭化水素として用い、 $LHSV = 9.5 \text{ hr}^{-1}$ 、スチーム／カーボン（モル比）＝ 1.5 の条件で JIS 1 号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度 600℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1 時間後得られたガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてその成分と濃度を測定した。この結果をもとに、C1 転化率を下記式により求めた。結果を第 2 表に示す。なお、実施例 1 - 2、比較例 1 - 2、比較例 2 - 2、比較例 3 - 2 については、水素還元することなく反応を行った。

$$C1 \text{ 転化率 } (\%) = (A / B) \times 100$$

〔上記式において、 $A = CO \text{ モル流量} + CO_2 \text{ モル流量} + CH_4 \text{ モル流量}$ （いずれも反応器出口における流量）、 $B = \text{反応器入口側の灯油の炭素モル流量である。}$ 〕

また、実験終了後、触媒中に析出した炭素分の量の測定を行った。結果を第 2 表に示す。

第2表 水蒸気改質

	触媒	C 1 転化率 (%)	析出炭素量 (質量%)
実施例 1-1	1	51.6	0.2
実施例 1-2	1	48.1	0.2
実施例 2	2	54.8	0.2
実施例 3	3	49.6	0.1
実施例 4	4	53.4	0.1
比較例 1-1	5	38.1	0.4
比較例 1-2	5	35.4	0.4
比較例 2-1	6	32.1	0.5
比較例 2-2	6	30.8	0.5
比較例 3-1	7	27.6	0.9
比較例 3-2	7	25.9	1.0

〔実施例 5～17、比較例 4～8〕水蒸気改質

0.5～1mm 径に粉碎した各触媒（触媒 8～19）1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、硫黄分 0.1ppm 以下まで脱硫した市販の JIS 1 号灯油を原料炭化水素として用い、 $LHSV = 6\text{ hr}^{-1}$ 、スチーム／カーボン（モル比）＝3 の条件で JIS 1 号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度 580℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速

劣化試験)を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にしてC1転化率を求めた。結果を第3表に示す。

第3表 水蒸気改質

	触媒	C1転化率 (%)		触媒	C1転化率 (%)
実施例5	8	37.1	比較例4	17	15.4
実施例6	9	76.6	比較例5	18	10.4
実施例7	10	80.2	比較例6	19	13.3
実施例8	11	80.0	比較例7	20	12.5
実施例9	12	44.7	比較例8	21	13.0
実施例10	13	34.5	実施例14	22	77.3
実施例11	14	41.9	実施例15	23	98.1
実施例12	15	38.9	実施例16	23	98.9
実施例13	16	41.8	実施例17	25	99.7

〔実施例18～20、比較例9～11〕水蒸気改質

0.5～1mm径に粉碎した各触媒（触媒1、7）1.5ミリリットルにSiC3.5ミリリットルを加えたものを、内径20mmの石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、第5表に示す原料の炭化水素を用い、第5表に示す条件で、常圧で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、C1転化率又はHC転化率を求めた。C

1 転化率は前記と同様にして求め、H C 転化率は下記式より求めた。結果を第 5 表に示す。

$$\text{H C 転化率 (\%)} = \{ 1 - (\text{生成物中の炭化水素の炭素原子の数} / \text{原料中の炭化水素の炭素原子の数}) \} \times 100$$

なお、用いたナフサの組成を第 4 表に示す。

第 4 表 脱硫ナフサの組成 (質量%)

分子中の炭素数	パラフィン	ナフテン	芳香族	合計
5	0. 4	0. 1	—	0. 5
6	12. 0	4. 3	0. 7	17. 0
7	34. 6	9. 6	4. 8	49. 0
8	13. 8	5. 2	4. 4	23. 4
9	7. 2	1. 8	0. 7	9. 7
10以上	0. 2	0. 1	0. 1	0. 4
計	68. 2	21. 1	10. 7	100. 0
硫黄分	20ppb以下			

第 5 表 水蒸気改質

	触媒	原料	SV (h r <sup>-1</sup> )	S/C	温度 (°C)	転化率 (%)
実施例18	1	プロパン	7, 000	3	500	95. 5
比較例 9	7	プロパン	7, 000	3	500	45. 1
実施例19	1	ナフサ	9. 5	1. 5	600	52. 4
比較例10	7	ナフサ	9. 5	1. 5	600	29. 6
実施例20	1	メタン	8, 000	3	650	62. 2
比較例11	7	メタン	8, 000	3	650	33. 7

注) SV: メタン、プロパンの場合はGHSV、ナフサの場合はLHSV

S/C: スチーム/カーボン (モル比)

転化率: プロパン、ナフサの場合はC1転化率、メタンの場合はHC転化率

## 〔実施例 2 1, 2 2、比較例 1 2, 1 3〕 自己熱改質

0.5 ～ 1 mm 径に粉碎した各触媒（触媒 1、7）1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、第6表に示す原料の炭化水素を用い、第6表に示す条件で、常圧で自己熱改質反応を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にしてHC転化率を求めた。結果を第6表に示す。

第6表 自己熱改質

	触媒	原料	SV (hr <sup>-1</sup> )	S/C	O <sub>2</sub> /C	CO <sub>2</sub> /C	温度 (°C)	HC転化率 (%)
実施例21	1	ナフサ	5	2.5	0.4	—	800	88.8
比較例12	7	ナフサ	5	2.5	0.4	—	800	57.7
実施例22	1	メタン	25,000	0.6	0.6	0.12	1,000	82.5
比較例13	7	メタン	25,000	0.6	0.6	0.12	1,000	44.6

注) SV: メタン場合はGHSV、ナフサの場合はLHSV

S/C: スチーム/カーボン (モル比)

O<sub>2</sub> /C: 酸素/カーボン (モル比)

CO<sub>2</sub> /C: 炭酸ガス/カーボン (モル比)



〔実施例 23, 24、比較例 14, 15〕部分酸化改質

0.5 ～ 1 mm 径に粉碎した各触媒（触媒 1、7）1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、第7表に示す原料の炭化水素を用い、第7表に示す条件で、常圧で部分酸化改質反応を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、ナフサ転化率又はHC転化率を求めた。HC転化率は前記と同様にして求め、ナフサ転化率は下記式より求めた。結果を第7表に示す。

ナフサ転化率（％）＝ { 1 － （生成物中のナフサの質量／原料ナフサの質量） } × 100

なお、使用したナフサは前記のものと同じである。

第7表 部分酸化改質

	触媒	原料	SV (hr <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> /C	温度 (°C)	転化率 (%)
実施例23	1	ナフサ	15	0.5	700	99.9
比較例14	7	ナフサ	15	0.5	700	84.8
実施例24	1	メタン	5,000	0.5	700	73.6
比較例15	7	メタン	5,000	0.5	700	48.0

注) SV: メタン場合はGHSV、ナフサの場合はLHSV

O<sub>2</sub> /C: 酸素／カーボン（モル比）

転化率: ナフサの場合はナフサ転化率、メタンの場合はHC転化率

## 〔実施例 25、比較例 16〕炭酸ガス改質

0.5～1 mm 径に粉碎した各触媒（触媒 1、7）1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、第8表に示す原料の炭化水素を用い、第8表に示す条件で、常圧で炭酸ガス改質反応を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、CO 収率を求めた。CO 収率は下記式より求めた。結果を第8表に示す。

$$\text{CO 収率 (\%)} = \{ (\text{生成物中の CO のモル数}) / (\text{原料中の CO}_2 + \text{CH}_4 \text{ のモル数}) \} \times 100$$

第8表 炭酸ガス改質

	触媒	原料	SV (h r <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> /C	温度 (°C)	CO収率 (%)
実施例25	1	メタン	25, 000	1	780	82.0
比較例16	7	メタン	25, 000	1	780	58.6

注) SV : GHSV

CO<sub>2</sub> /C : 炭酸ガス/カーボン (モル比)

## 〔実施例 26～34〕水蒸気改質

0.5～1 mm 径に粉碎した各触媒（触媒 26～34）1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、硫黄分

0.1 ppm以下まで脱硫した市販のJIS1号灯油を原料炭化水素として用い、 $LHSV = 9.5 \text{ hr}^{-1}$ 、スチーム／カーボン（モル比）＝1.5の条件でJIS1号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度600℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にしてC1転化率を求めた。結果を第9表に示す。

第9表 水蒸気改質

	触媒	C1転化率(%)
実施例26	26	63.0
実施例27	27	66.5
実施例28	28	70.0
実施例29	29	71.4
実施例30	30	73.0
実施例31	31	72.2
実施例32	32	75.9
実施例33	33	74.0
実施例34	34	73.5

#### 〔実施例35～43〕水蒸気改質

0.5～1mm径に粉碎した各触媒（触媒35～43）1.5ミリリットルにSiC3.5ミリリットルを加えたものを、

内径 20 mm の石英反応管に充填した。触媒の水素還元処理を行なうことなしに、市販の J I S 1 号灯油（硫黄分 0.1 ppm 以下まで脱硫されたもの）を原料炭化水素として用い、 $LH S V = 9.5 \text{ hr}^{-1}$ 、スチーム／カーボン（モル比）＝ 1.5 の条件で J I S 1 号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度 600℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1 時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にして C 1 転化率を求めた。結果を第 10 表に示す。

第 10 表 水蒸気改質

	触媒	C 1 転化率 (%)
実施例 35	3 5	66.5
実施例 36	3 6	67.0
実施例 37	3 7	73.8
実施例 38	3 8	74.7
実施例 39	3 9	74.8
実施例 40	4 0	76.8
実施例 41	4 1	78.4
実施例 42	4 2	77.4
実施例 43	4 3	74.0

〔実施例 44～54, 57, 58〕水蒸気改質

球状のままの各触媒（触媒 44～54, 57, 58）1.5

ミリリットルを内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、硫黄分 0.1 ppm 以下まで脱硫した市販の J I S 1 号灯油を原料炭化水素として用い、 $LHSV = 4.5 \text{ hr}^{-1}$ 、スチーム／カーボン（モル比）= 1.5 の条件で J I S 1 号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度 600℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にして C 1 転化率を求めた。結果を第 11 表に示す。

〔実施例 55, 56〕水蒸気改質

0.5 ~ 1 mm 径に粉碎した各触媒（触媒 55, 56）1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、硫黄分 0.1 ppm 以下まで脱硫した市販の J I S 1 号灯油を原料炭化水素として用い、 $LHSV = 9.5 \text{ hr}^{-1}$ 、スチーム／カーボン（モル比）= 1.5 の条件で J I S 1 号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度 600℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にして C 1 転化率を求めた。結果を第 11 表に示す。

第11表 水蒸気改質

	触媒	C1 転化率 (%)		触媒	C1 転化率 (%)
実施例44	4 4	7 7. 7	実施例52	5 2	8 1. 6
実施例45	4 5	8 0. 2	実施例53	5 3	8 6. 7
実施例46	4 6	8 6. 2	実施例54	5 4	6 7. 5
実施例47	4 7	8 1. 9	実施例55	5 5	6 7. 2
実施例48	4 8	7 2. 0	実施例56	5 6	6 2. 6
実施例49	4 9	7 0. 5	実施例57	5 7	7 2. 2
実施例50	5 0	8 9. 3	実施例58	5 8	6 6. 8
実施例51	5 1	7 6. 9			

産業上の利用可能性

本発明の改質触媒を使用して、炭化水素の改質反応（水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質、炭酸ガス改質）を行わせることにより、水素リッチのガスや合成ガスを効率よく得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸化マンガンを含む担体に (a) ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなる炭化水素の改質触媒。

2. 更に、(b) コバルト成分及び／又は (c) アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分及び希土類金属成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなる請求項 1 記載の炭化水素の改質触媒。

3. 担体中の酸化マンガンの量が 5 ～ 95 質量%である請求項 1 又は 2 に記載の炭化水素の改質触媒。

4. 担体が酸化マンガンとアルミナからなるものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒。

5. アルミナが X 線回折で  $\alpha$ -アルミナ相の回折ピークが存在するものである請求項 4 記載の炭化水素の改質触媒。

6. ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分及びイリジウム成分から選ばれる少なくとも一種の成分の担持量が、金属換算で、担体 100 質量部に対して、0.1 ～ 8 質量部である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒。

7. ニッケル成分の担持量が、金属換算で、担体 100 質量部に対して、5 ～ 70 質量部である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒。

8. 850 ～ 1,200℃の温度範囲で焼成したアルミナにマンガン化合物を加えて調製した、酸化マンガンとアルミナからなる担体に (a) ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、

パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持することを特徴とする炭化水素の改質触媒の製造方法。

9. 酸化マンガン<sup>9</sup>を担持したアルミナを850～1,200℃の温度範囲で焼成して調製した、酸化マンガンを含むアルミナ担体に(a)ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持することを特徴とする炭化水素の改質触媒の製造方法。

10. 酸化マンガンを含む担体に(a)ルテニウム成分、白金成分、ロジウム成分、パラジウム成分、イリジウム成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持して炭化水素の改質触媒を製造するにあたり、酸化マンガンを含む担体を、溶解水量比を0.7～1.3の範囲に調整した水にマンガン化合物を溶解させた水溶液を担体に含浸させた後、焼成して調製することを特徴とする炭化水素の改質触媒の製造方法。

11. 担体が酸化マンガンとアルミナからなるものである請求項10記載の改質触媒の製造方法。

12. 請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法。

13. 請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の自己熱改質方法。

14. 請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の部分酸化改質方法。

15. 請求項1～7のいずれかに記載の炭化水素の改質触媒を用いた炭化水素の炭酸ガス改質方法。



16. 酸化マンガンを含む担体に (a) ルテニウム成分を担持してなる炭化水素の水蒸気改質触媒。

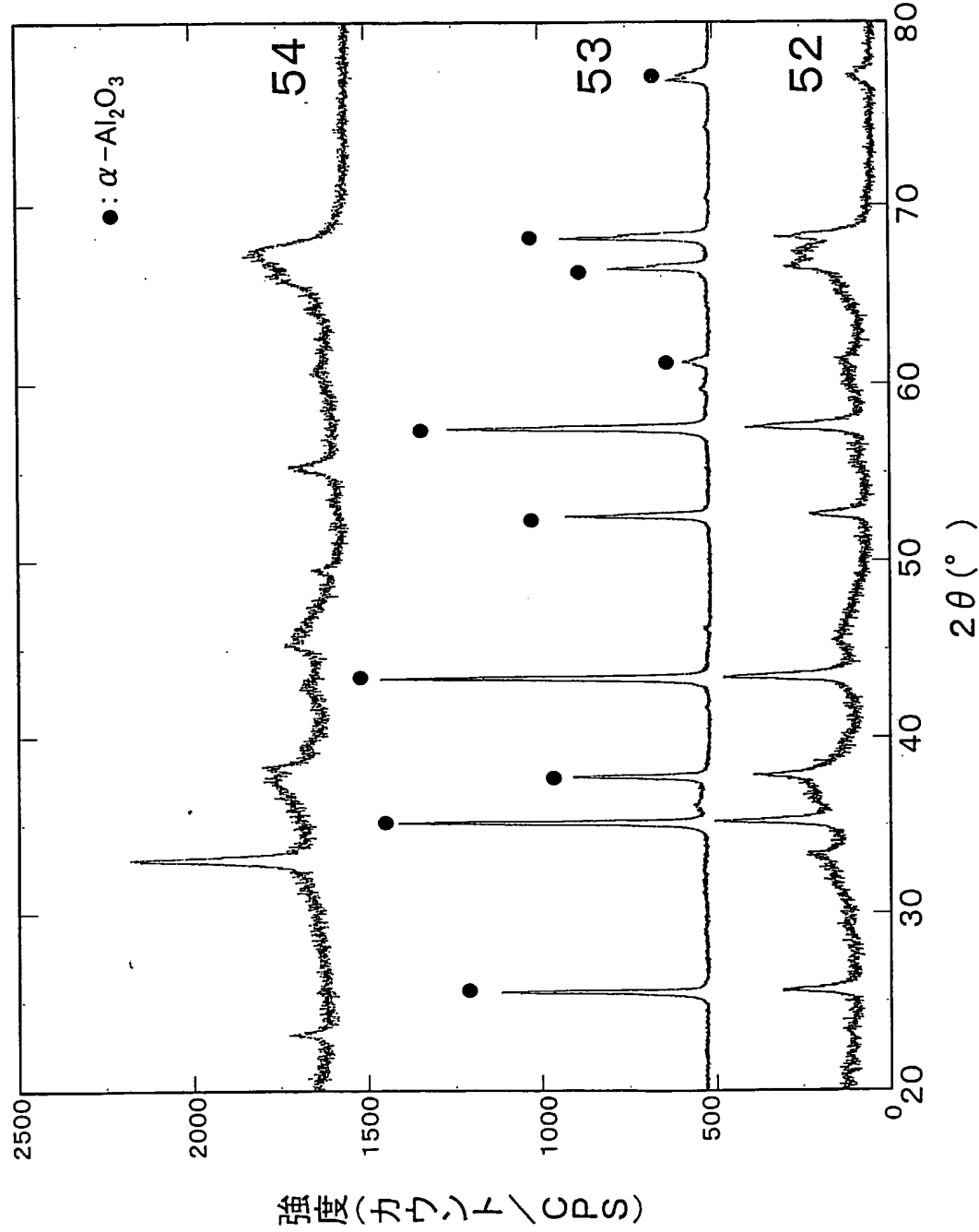
17. 更に、(b) コバルト成分及びニッケル成分から選ばれる少なくとも一種の成分、及び／又は (c) アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分及び希土類金属成分から選ばれる少なくとも一種の成分を担持してなる請求項 16 記載の炭化水素の水蒸気改質触媒。

18. 担体が酸化マンガんとアルミナからなるものである請求項 16 又は 17 に記載の炭化水素の水蒸気改質触媒。

19. ルテニウム成分の担持量が、金属ルテニウム換算で、担体 100 質量部に対して、0.1～8 質量部である請求項 16～18 のいずれかに記載の炭化水素の水蒸気改質触媒。

20. 請求項 16～19 のいずれかに記載の炭化水素の水蒸気改質触媒を用いた炭化水素の水蒸気改質方法。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02922

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/64, 23/84, 23/89, C01B3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21-/00-37/36, C01B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-15172 A (Tonen Corp.), 25 January, 1994 (25.01.94), Claim 1; Par. Nos. [0002], [0011], [0013] (Family: none)	1-4, 6-14, 16-20 5, 15
X A	JP 3-109942 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 May, 1991 (09.05.91), Claim 1; page 2, lower left column, line 7 to page 5, lower left column, line 20 (Family: none)	1-3, 6, 10, 13, 14, 16, 17, 19, 20 4, 5, 7-9, 11, 12, 15, 18
P, A	EP 1136442 A2 (DMC2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG), 26 September, 2001 (26.09.01), & DE 10013894 A & KR 2001092391 A & CA 2341068 A & BR 200101109 A & JP 2001-322803 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
09 July, 2002 (09.07.02)Date of mailing of the international search report  
23 July, 2002 (23.07.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02922

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-221602 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), (Family: none)	1-20
P,A	JP 2002-126528 A (Japan National Oil Corp.), 08 May, 2002 (08.05.02), (Family: none)	1-20
A	JP 61-61637 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 04 September, 1986 (04.09.86), (Family: none)	1-20
A	EP 406896 A (Petroleum Energy Center (PEC)), 09 January, 1991 (09.01.91), & US 5134109 A & JP 3-202151 A	1-20
A	JP 2000-1303 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), (Family: none)	15

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int.Cl. <sup>7</sup> B01J23/64, 23/84, 23/89, C01B3/40		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> B01J21-00-37/36, C01B3/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A	JP 6-15172 A (東燃株式会社) 1994.01.25 (ファミリーなし) 請求項 1, 【0002】, 【0011】, 【0013】	1-4, 6-14, 16-20 5, 15
X  A	JP3-109942 A (出光興産株式会社) 1991.05.09 (ファミリーなし) 請求項 1, 第2頁左下欄第7行~第5頁左下欄第20行	1-3, 6, 10, 13, 14, 16, 17, 19, 20 4, 5, 7-9, 11, 12, 15, 18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 <div style="text-align: center;">09.07.02</div>	国際調査報告の発送日 <div style="text-align: right;">23.07.02</div>	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 <div style="text-align: right;">4G 9342</div> <div style="text-align: right;">電話番号 03-3581-1101 内線 3416</div>	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP 1136442 A2 (ディー エム シー ツー デグサ メタルズ キャタリスツ セルデック アクチェンゲゼルシャフト) 2001. 09. 26 & DE 10013894 A & KR 2001092391 A & CA 2341068 A & BR 200 101109 A & JP 2001-322803 A	1-20
A	JP 05-221602 A (出光興産株式会社) 1993. 08. 31 (ファミリーなし)	1-20
PA	JP 2002-126528 A (石油公団) 2002. 05. 08 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 61-61637 A (三菱重工業株式会社) 1986. 09. 04 (ファミリーなし)	1-20
A	EP 406896 A (財団法人石油産業活性化センター) 1991. 01. 09 & US 5134109 A & JP 3-202151 A	1-20
A	JP 2000-1303 A (出光興産株式会社) 2000. 01. 07 (ファミリーなし)	15